

# **SILICA GLASS DOPED WITH BISMUTH, ITS PRODUCTION, OPTICAL FIBER USING ITS GLASS, AND OPTICAL AMPLIFIER**

**Publication number:** JP11029334  
**Publication date:** 1999-02-02  
**Inventor:** FUJIMOTO YASUSHI; NAKATSUKA MASAHIRO;  
MURATA KAZUO; YOSHIDA MINORU; SUDO  
TAKAHIDE  
**Applicant:** MITSUBISHI CABLE IND LTD  
**Classification:**  
**- international:** *G02B6/00; C03B8/02; C03B19/12; C03B20/00;  
C03B37/016; C03C3/06; H01S3/06; H01S3/17;  
G02B6/00; C03B8/02; C03B19/12; C03B20/00;  
C03B37/016; C03C3/06; H01S3/06; H01S3/17; (IPC1-  
7): G02B6/00; C03B20/00; C03B8/02; C03B19/12;  
H01S3/17*  
**- european:** C03B19/12; C03B37/016; C03C3/06  
**Application number:** JP19980051893 19980304  
**Priority number(s):** JP19980051893 19980304; JP19970051493 19970306

**Report a data error here**

## **Abstract of JP11029334**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an optical fiber capable of amplification in a lower disperse region by using a silica glass provided with uniformly dispersed zeolite materials therein each formed of unit cells whose central sites each doped with bismuth to be clustered. **SOLUTION:** This silica glass for the optical fiber is obtained by the following: forming a zeolite doped with bismuth by mixing a zeolite with an aqueous solution of bismuth nitrite, stirring the mixture at room temperatures for a predetermined time, and subjecting it to filtration and dehydration; adjusting an acidity of an aqueous solution of silicon alcoholate such as tetraethyl orthosilicate and mixing this solution with an aqueous solution containing silica particles obtained by mixing silicon alcoholate, ethanol, and ammonium in the ratio of 1:1 in terms of SiO<sub>2</sub> ; blending this resultant mixture with an aqueous solution of the zeolite doped with bismuth adjusted to a predetermined concentration so as to form a gel; and subjecting the gel to dehydration, temporary bake, and burning, thus obtaining the silica glass with clustered bismuth in the central sites of the unit cells forming a zeolite material.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29334

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 B 20/00

C 0 3 B 20/00

F

8/02

8/02

A

19/12

19/12

H 0 1 S 3/17

H 0 1 S 3/17

// G 0 2 B 6/00

3 5 6

G 0 2 B 6/00

3 5 6 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-51893

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月4日

(31) 優先権主張番号 特願平9-51493

(32) 優先日 平9(1997) 3月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 藤本 靖

東京都町田市南つくし野3-1-3 CK  
すずかけ台302号

(72) 発明者 中塚 正大

奈良県生駒市緑ヶ丘1425-78

(72) 発明者 村田 一穂

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 和秀

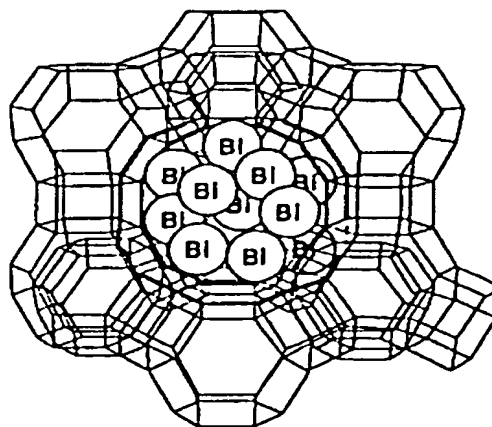
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマスドーブ石英ガラス、その製造方法、そのガラスを用いた光ファイバ、および光増幅器

(57) 【要約】

【課題】 低分散領域( $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ 帯)での増幅が可能な石英系の増幅用光ファイバを製作することができ、また、高輝度、高熱耐力、高出力用レーザ媒質としての応用が可能な石英系のガラス、これを用いた光ファイバ、光増幅器を提供できるようにする。

【解決手段】 石英ガラス中にゼオライトが均一分散されており、ゼオライトを構成するユニットセル内の中央サイトにビスマスがクラスタ化されてドーブされている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英ガラス中にゼオライトが均一分散されており、ゼオライトを構成するユニットセル内の中央サイトにビスマスがクラスタ化されてドーブされていることを特徴とするビスマスドーブ石英ガラス。

【請求項2】 硝酸ビスマスの水溶液にゼオライトを混合し、この水溶液を室温下で所定時間にわたって攪拌した後、これを乾燥させてビスマスドーブゼオライトを生成し、このビスマスドーブゼオライトを石英を主成分とするゾル中に混入し、このゾルをゲル化してから、乾燥、焼結してガラス化することを特徴とするビスマスドーブ石英ガラスの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のビスマスドーブ石英ガラスを使用して構成されている光ファイバ。

【請求項4】 請求項3記載の光ファイバが増幅素子として使用されていることを特徴とする光増幅器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石英ガラス中にBi(ビスマス)をドーブするための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、光通信システムにおいては、信号伝送用として、通常、安価で入手容易なシングルモードの石英系光ファイバが使用されている。また、このような光ファイバ中を伝送する途中で減衰した光を増幅するために、誘導放出効果によって信号光を光電変換することなく直接に増幅する増幅用光ファイバが使用される場合がある。

【0003】ところで、信号伝送用の通常の石英系の光ファイバの零分散波長は1.3  $\mu\text{m}$ 帯にある。

【0004】したがって、増幅用光ファイバとしても、信号歪みの少ない1.3  $\mu\text{m}$ 帯に増幅特性を有するものを使用したいという要求がある。

【0005】このような1.3  $\mu\text{m}$ 帯に増幅特性を有する光ファイバとして、従来、たとえば、弗化物ガラスにPr(ブラセオジウム)をドーブした構成のものが提供されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような弗化物ガラスを主体とした増幅用光ファイバは、水分の影響を受けて強度劣化を起こして信頼性に欠けるきらいがあり、また、通常の伝送用の石英系の光ファイバとの融着接続が成分構成が異なるために困難で、しかも、石英系のものに比較して高価である。

【0007】このため、1.3  $\mu\text{m}$ 帯に増幅特性を有する石英系の光ファイバを得たいという要求がある。

【0008】一方、核融合などに使用されるレーザ媒質として、1.3  $\mu\text{m}$ 帯で高輝度、高出力のレーザ光を発生できるものを得たいという要求もある。

【0009】そこで、本発明は、このような要求に応え

ることができる石英系のガラス、それを用いた光ファイバ、および光増幅器を提供できるようにすることを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するため、次の構成を採る。

【0011】すなわち、請求項1記載に係るビスマスドーブ石英ガラスは、石英ガラス中にゼオライトが均一分散されており、ゼオライトを構成するユニットセル内の中央サイトにビスマスがクラスタ化されてドーブされていることを特徴とする。

【0012】また、請求項2記載に係るビスマスドーブ石英ガラスの製造方法では、硝酸ビスマスの水溶液にゼオライトを混合し、この水溶液を室温下で所定時間にわたって攪拌した後、これを乾燥させてビスマスドーブゼオライトを生成し、このビスマスドーブゼオライトを石英を主成分とするゾル中に混入し、このゾルをゲル化してから、乾燥、焼結してガラス化することを特徴とする。

【0013】請求項3記載の光ファイバは、請求項1記載のビスマスドーブ石英ガラスを使用して構成されている。

【0014】請求項4記載の光増幅器は、請求項3記載の光ファイバが増幅素子として使用されている。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のビスマスドーブ石英ガラスは、石英ガラス中にゼオライトが均一分散されており、図1に示すように、そのゼオライトを構成するユニットセル内の中央サイトにビスマスがクラスタ化されてドーブされている。

【0016】また、本発明のビスマスドーブ石英ガラスの製造方法は、硝酸ビスマスの水溶液にゼオライトを混合し、この水溶液を室温下で所定時間にわたって攪拌した後、これを乾燥させてビスマスドーブゼオライトを生成する。次に、ゾル・ゲル法を適用して、このビスマスドーブゼオライトを石英を主成分とするゾル中に混入し、このゾルをゲル化してから、乾燥、焼結してガラス化する。

【0017】また、本発明の光ファイバは、請求項1記載のビスマスドーブ石英ガラスを使用して構成されている。

【0018】さらに、本発明の光増幅器は、請求項3記載の光ファイバが増幅素子として使用されている。

【0019】このようなビスマスドーブ石英ガラスで構成された光ファイバを増幅素子として用いた光増幅器の構成を図2に示す。

【0020】図2において、aは増幅素子としての光ファイバ、bは光ファイバaをポンピングする励起光を発生する励起光源としてのレーザダイオード、cは励起光を光ファイバaに導くための光カプラ、dは信号光のみを一

10

20

30

40

50

方向にのみ通過させる偏波無依存型のアイソレータ、 $e_1$ 、 $e_2$ は信号光の入射端および出射端である。

【0021】そして、増幅素子となる光ファイバaの前後には、通常の石英系の光ファイバが接続される。

【0022】この構成では、レーザダイオードbからの励起光(たとえば、 $0.81\mu\text{m}$ )が光カプラcを経由して増幅用の光ファイバaに入射されてこれがポンピングされている状態で、信号光(たとえば波長 $1.3\mu\text{m}$ )がアイソレータdを通過して光ファイバaに入射されると、この信号光が誘導放出効果によって増幅され、増幅された信号光のみが光カプラc、アイソレータdを経由して出射される。

【0023】なお、図2に示したものは、いわゆる後方励起型のものであるが、信号光と励起光とを同じ方向から入射する前方励起型のものであってもよい。

【0024】

【実施例】次に、ビスマスドープ石英ガラスを製造する方法について具体例を挙げて説明するとともに、製造後のビスマスドープ石英ガラスの特性についても説明する。

【0025】(製造方法)

#### 1.前処理工程

##### 工程a

まず、原料のゼオライト(ここでは特にタイプX)を飽和塩化アンモニウム水溶液中に投入する。

【0026】そして、このゼオライトが混入された水溶液を十分な時間をかけて攪拌し、これを静置した後、上澄み液を捨てる。

【0027】これにより、ゼオライト中の $\text{Na}^+$ が $\text{NH}_4^+$ と置換されたゼオライトが得られる。

【0028】工程b

工程aで得られたゼオライトを、硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$ の水溶液中に混合し、これを室温( $25^\circ\text{C}$ 前後)下で十分な時間をかけて(たとえば1時間程度)攪拌する。

【0029】この場合のゼオライト、硝酸ビスマス、および水の混合割合としては、たとえば、重量比で(ゼオライト)：(硝酸ビスマス)：(水)=2：1：10の割合に設定する。

【0030】これにより、ゼオライト中の $\text{Na}^+$ が $\text{Bi}^{3+}$ と置換されたビスマスドープゼオライトが得られる。しかも、この場合のビスマスドープゼオライトは、図1に示すように、ゼオライトを構成するユニットセル内の中央サイト(Super cage)にビスマスがクラスタ化された状態となって存在することになる。

【0031】工程c

次に、このビスマスドープゼオライトを濾過して水分を除き、さらに、これを乾燥器などを用いて十分に乾燥させる。

【0032】なお、工程aを省略して工程bから、すなわち、原料のゼオライトを硝酸ビスマスの水溶液中に直接

に混合する工程から始めることもできる。

【0033】また、工程aに代えて、次の処理を行うこともできる。

【0034】まず、原料のゼオライト(ここでは特にタイプX)を塩化イットリウム $[\text{YCl}_3]$ の $100^\circ\text{C}$ の水溶液中に投入し、この水溶液を十分な時間をかけて(たとえば2週間)攪拌し、これを静置した後、上澄み液を捨てる。これにより、 $\text{Na}^+$ が $\text{Y}^{3+}$ と完全に置換されたゼオライトが得られる。続いて、このゼオライトを飽和塩化アンモニウムの水溶液中に混合し、この水溶液を十分な時間をかけて(たとえば4時間)攪拌してから、これを静置した後、上澄み液を捨てる。これにより、ゼオライトを構成するユニットセル内の中央サイト(Super cage)に存在する $\text{Y}^{3+}$ の大部分が取り出される。その後は、工程bに移行する。

【0035】このように塩化イットリウムを用いた処理を行うと、ゼオライト中のナトリウムを一層少なくできるので、耐水性が向上するなどの特性改善を図ることができる。

#### 20 【0036】2.本工程

この本工程では、いわゆるゾル・ゲル法(たとえば、作花済夫著：アグネ承風社発行、「ゾル・ゲル法の科学」参照)が適用される。以下、具体的に説明する。

【0037】工程d

シリコンアルコレートと水とを所定の割合で混合し、塩酸で酸度を調整(たとえば $\text{pH}=1.5$ に調整)した後、所定時間(たとえば1週間程度)にわたってこれを攪拌する。

【0038】この場合のシリコンアルコレートとしては、テトラ・エチル・オルソ・シリケート(TEOS)や、テトラ・メチル・オルソ・シリケート(TMOS)等を使用することができる。また、TEOSを使用する場合の水との混合割合としては、たとえば、重量比で(TEOS)：(水)=208：180 $\approx$ 10：9の割合に設定する。

【0039】工程e

一方、市販のテグサOX50等やTEOS、エタノールとアンモニア水溶液( $\text{pH}\approx 11.5$ )の混合により生成する石英粒子と、水とを所定の割合で混合し、所定時間(たとえば2週間程度)にわたってこれを攪拌する。

40 【0040】工程f

工程dで得られた水溶液と、工程eで得られた水溶液とを所定の割合で混合してこれを攪拌する。

【0041】工程d、eでそれぞれ得られた水溶液の混合割合としては、たとえば、 $\text{SiO}_2$ の量に換算して1：1に設定する。

【0042】工程g

先の工程a～工程dによって得られたビスマスドープゼオライトを重量比で5倍の水で溶く。

【0043】工程h

50 引き続いて、先の工程fで得られた水溶液と、先の工程g

で得られた水溶液とを、所望のビスマス濃度等量に合致するように混合した後、これに0.1規定のアンモニア溶液を添加してゲル化させる。

#### 【0044】工程i

このゲルを十分に乾燥させて水分等を除く。たとえば、ゲルを80℃で24時間かけて乾燥させ、続いて110℃で2週間かけて乾燥させる。

#### 【0045】工程j

次に、このゲルを比較的低温で所定時間をかけて(たとえば1200℃で4時間)仮焼結して多孔質スートの状態とし、続いて、比較的高温で所定時間をかけて(たとえば1750℃で1.5時間)本焼結して透明ガラス化する。

【0046】このようにして得られたビスマスドープ石英ガラスにおいて、ゼオライトは非晶質になるが、ゼオライトのユニットセル内の中央サイト(Super cage)に存在するビスマスはあまり拡散させずにクラスタ化した状態のままとなっている。

【0047】これは、外観上からもある程度判断可能である。すなわち、ゼオライトを含まない場合には全体が薄黄色をしているのに対して、本発明のように、ゼオライトを含むビスマスドープ石英ガラスの場合には、全体が薄桃色をしている点からも特性の違いを判別することができる。

【0048】なお、上記の製造工程における各種条件はあくまで一例であって、そのような条件に必ずしも限定されるものではない。

【0049】たとえば、この実施例では、ゼオライト(ここでは特にタイプX)はナトリウムイオンを含むことを前提としているが、カルシウムイオン等の他の元素を含むタイプの異なるゼオライトでも本発明は適用可能である。

【0050】また、上記の実施例に代えて、次の変形例も考えられる。

#### 【0051】1.ゼオライトについて

ゼオライトは、通常、イオン交換特性をもつ結晶であって、天然・合成の物を含めると数百種以上の存在が確認されている。それらすべてが適用の可能性をもつ。つまり、Xタイプの代わりとなり得る。特に、Y、Aタイプなどは結晶構造が同じであるから、Xタイプと同様の利用が可能である。

【0052】ゼオライトは、SiとAlにより構成されている物がほとんどを占めるが、特殊な物として、PとAlにより構成された物(アルミノリン系ゼオライト)もあるので、Pの混合の必要がある場合は、このようなゼオライトを用いることも可能である。

【0053】2.Naイオンの少ないゼオライトの製作  
上述のようにYイオンで置換することにより、Naイオンの混入の少ないゼオライトの製作が可能であるが、Laイオンによっても同様の効果を得ることができる。

【0054】(ビスマスドープ石英ガラスの特性)上記の製造方法に基づいて得られたビスマスドープ石英ガラスについて、その蛍光特性を調べた結果を図3に、吸収特性を調べた結果を図4にそれぞれ示す。

【0055】これらの図中、実線はゼオライトを使用してビスマスをドープした本発明に係るビスマスドープ石英ガラス(以下、本発明品という)を、また、破線はゼオライトを使用することなく単にビスマスを石英ガラス中にドープしたもの(以下、従来品という)を示している。

【0056】なお、蛍光特性の測定条件としては、励起光源：Xeランプ(ピーク波長500nm、半値全幅50nm)、受光器：Ge半導体、分光器の分解能は1nm程度、試料の寸法は、5×5×1mmのものを使用した。

【0057】また、吸収特性の測定条件としては、ハロゲンランプの透過光を測定したもので、受光器は光電子増倍管を使用し、分光器の分解能は1nm程度、試料の厚みは1～2mm程度のものである。

【0058】図3から分かるように、従来品では、1.3μm帯には蛍光が認められないのに対して、本発明品では、1.3μm帯において大きな蛍光強度を示す。しかも、長い寿命( $\tau_{rad}=650\mu s$ )と、広い幅( $\Delta\lambda=250nm$ )と、適度の誘導放出断面積( $\approx 1.0\times 10^{-20}cm^2$ )とを有している。

【0059】このため、低分散領域( $\lambda=1.3\mu m$ 帯)での増幅が可能な石英系の増幅用光ファイバを製作でき、しかも、高輝度、高熱耐力、高出力用レーザ媒質としての応用も可能である。

【0060】また、図4から分かるように、BandXとBandYは本発明品で、吸収のピークが500nmと700nmの2本ある。特に、光ファイバ増幅媒質として用いる場合は、680nm付近の半導体レーザーによる励起が可能であり、また、核融合用レーザー媒質としては、従来のフラッシュランプの励起でも十分に対応することができる。

#### 【0061】

【発明の効果】本発明によれば、次の効果を奏する。

【0062】(1) 低分散領域( $\lambda=1.3\mu m$ 帯)での増幅が可能な石英系の増幅用光ファイバを製作することが可能である。

【0063】(2) 高輝度、高熱耐力、高出力用レーザ媒質としての応用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

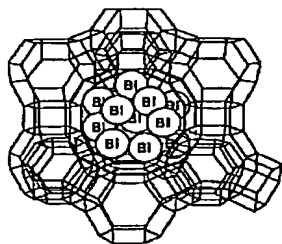
【図1】本発明のビスマスドープ石英ガラスの製造に際して、その工程途中で得られるビスマスドープゼオライトのユニットセルの構造を示す模式図である。

【図2】本発明のビスマスドープ石英ガラスで構成された光ファイバを増幅素子として用いた光増幅器の構成図である。

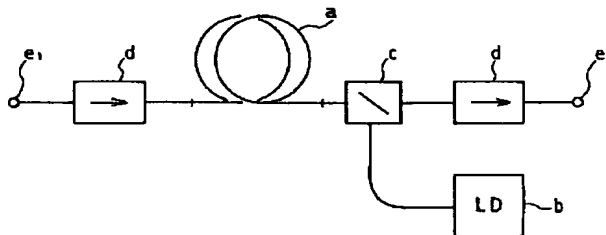
【図3】本発明のビスマスドープ石英ガラスの蛍光特性を示す図である。

【図4】本発明のビスマスドーブ石英ガラスの吸収特性\* \*を示す図である。

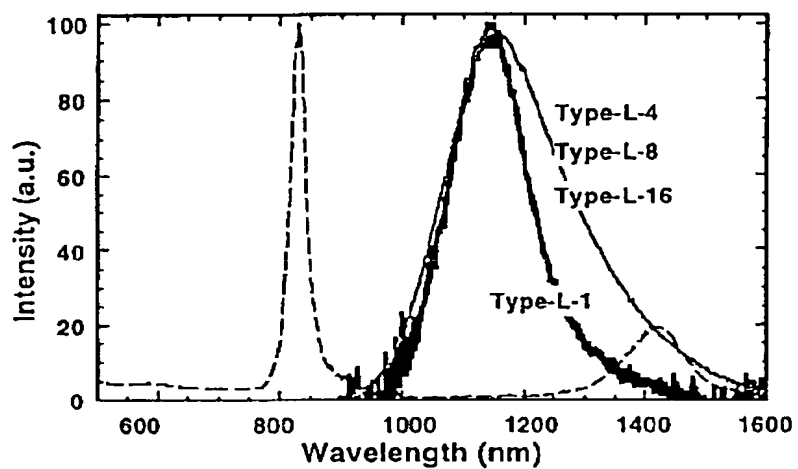
【図1】



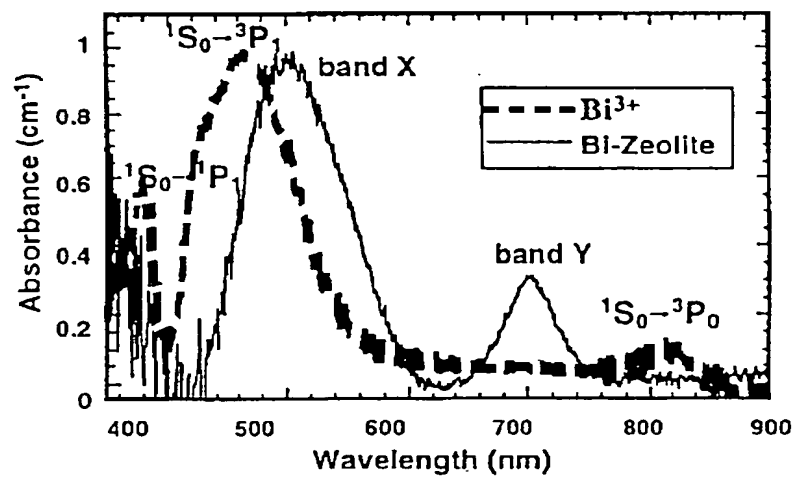
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ▲吉▼田 実  
兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 須藤 恭秀  
兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**